

**Attached Sheet**

(English translation of the prior art document [JP, A, 63-83282], Page 1[-487-], right column, lines 8 to 12)

The present invention relates to a method for supplying copper ions to a chemical copper plating liquid, and more particularly to a method for supplying copper ions to a chemical copper plating liquid by means of adding copper oxide (CuO) thereto in order to enable life duration of the chemical copper plating liquid to be extended.

(English translation of the prior art document [JP, A, 63-83282], Page 3[-489-], upper right column, lines 6 to 9)

Copper oxide to be supplied may be industrially manufactured by heating powders of copper in the air, by thermally decomposing copper hydroxide, copper carbonate, copper nitrate or the like, or by electrolyzing electrolytic copper in a sodium sulfate bath.

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-83282

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> ⑭ 特 願 昭61-226365  
C 23 C 18/40 ⑮ 出 願 昭61(1986)9月26日  
⑯ 公開 昭和63年(1988)4月13日  
⑰ 7128-4K  
⑱ 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑲ 発明の名称 化学銅めつき液への銅イオン補給方法  
⑳ 特 願 昭61-226365  
㉑ 出 願 昭61(1986)9月26日  
㉒ 発 明 者 武 居 政 幸 茨城県北茨城市幸川町白鳩187番地4 日本鉱業株式会社  
磯原工場内  
㉓ 発 明 者 杉 山 初 次 茨城県北茨城市幸川町白鳩187番地4 日本鉱業株式会社  
磯原工場内  
㉔ 発 明 者 岡 田 晃 明 茨城県北茨城市幸川町白鳩187番地4 日本鉱業株式会社  
磯原工場内  
㉕ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号  
㉖ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称 化学銅めつき液への銅イオン補給方法

2 特許請求の範囲

- 1) 化学銅めつき液への銅イオン補給方法であつて、めつき槽から前記めつき液の一部を抽出し、該溶液において酸化銅(CuO)を該めつき液に溶解して2価銅イオン補給液を生成し、該2価銅イオン補給液を、pH調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えた後めつき槽に戻して送回することを特徴とする化学銅めつき液への銅イオン補給方法。
- 2) 溶解槽における溶解温度をめつき槽温度より低くする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 溶解槽における銅イオン添加量をフリーの酸化剤と等量とすることを特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。
- 4) 2価銅イオン補給液をミキサー槽導入し、該

ミキサー槽でめつき槽から別液抽出されためつき液の一部並びに、pH調整剤及び2価銅イオン還元剤と混合した後めつき槽に戻す特許請求の範囲第1～3項のうちいずれか一項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、化学銅めつき液への銅イオンの補給方法に関するものであり、特に銅イオンを酸化第二銅(CuO)の形で添加することにより化学銅めつき液の寿命の延長を可能とする銅イオン補給方法に関するものである。

本発明によつて、プリント基板等の製造における無電解銅めつき工程のコスト切下げ、生産性の増加といつた利益が得られる。

発明の背景

電子工業の進展に伴い、プリント基板等の製造に利用される無電解銅めつき技術は非常に重要なものとなつている。無電解銅めつき工程で使用さ

れる化学銅めつき液は現在では、2価銅イオン、2価銅イオンの酸化剤、2価銅イオンの還元剤、pH調整剤及び有機添加剤から成るものが主として使用されている。例えば、EDTA浴と呼ばれる代表的化学銅めつき液は次のような組成を有している（使用温度） $0 \pm 5^\circ\text{C}$ ）：

成分	濃度
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7-12 g/L
EDTA (酸化剤)	25-55 g/L
$\text{HCHO}$ (還元剤)	7-10 g/L
$\text{NaOH}$ (pH調整剤)	12-125 g/L
有機添加剤	少量

こうした化学銅めつき液に於いては、めつき性能もさることながら、前記した銅イオンを補給し、めつき液の寿命をなるべく延長することも重要な課題である。

#### 従来技術

従来、化学銅めつき液へ銅イオンを補給する場合、めつき槽から一部抽出しためつき液へ硫酸銅を主成分とする母液（硫酸銅+還元剤+pH調整剤）

は、化学銅めつき槽から一部抽出された化学銅めつき液に対して溶解槽において酸化銅（ $\text{CuO}$ ）を高溶解度にして2価銅イオン補給液を生成し、該2価銅イオン補給液にpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を添加混合しためつき槽に戻して循環せしめる方式が最良であると判断するに至った。銅イオンを硫酸銅ではなく酸化銅の形で添加することにより硫酸銅を含まない補給液が得られる。酸化銅はめつき液を汚染することのない最良の銅イオン供給源なのである。溶解槽にて酸化銅を補給することにより溶解条件を適正に管理することが可能となる。溶解温度条件はめつき時温度より十分に低く、帯下 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。銅イオン添加量は未溶解酸化銅を研砕するためフリーの酸化剤と等量とすることが好ましい。

斯くして、本発明は、化学銅めつき液への銅イオン補給方法であつて、めつき槽から前記めつき液の一部を抽出し、溶解槽において酸化銅（ $\text{CuO}$ ）を該めつき液に溶解して2価銅イオン補給液を生

成を加混合し、それをめつき槽に戻してゐた。しかし、めつき処理量が増加すると、副反応生成物である硫酸ナトリウム及び亜硫酸ナトリウムがめつき液中に蓄積し、そのためめつき液の寿命は短いものとなつて、一定めつき処理量毎に廃浴が必要であつた。これは、化学銅めつきのコスト負担の大きな増大を招いた。

また、銅イオン補給に際して、めつき槽中に還元剤が存在するため補給液に槽壁への異常析出や液の分離が生じ、めつき不可能となることがあつた。

#### 発明の目的

本発明の目的は、硫酸銅添加により硫酸ナトリウムが化学銅めつき液中に蓄積するのを防止し、めつき液の寿命延長を可能ならしめる銅イオン補給方法を確立し、併せて槽壁への異常析出や液の分離を防止する円滑な銅イオン補給方法を提供することにある。

#### 発明の概要

上記目的に向け研究を重ねた結果、本発明者等

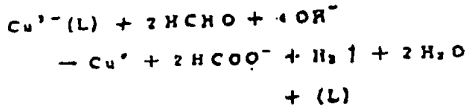
成し、該2価銅イオン補給液をpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えた後めつき槽に戻して循環することを特徴とする化学銅めつき液への銅イオン補給方法を提案する。

溶解槽における溶解温度をめつき時温度より低く、帯下 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、また溶解槽における銅イオン添加量をフリーの酸化剤と等量とすることが好ましい。

#### 発明の具体的説明

本発明の対象とする化学銅めつき液は、2価銅イオン、2価銅イオンの酸化剤、2価銅イオンの還元剤、pH調整剤及び有機添加剤を組成するものであり、その代表例が前記したEDTA浴である。この他にも、ロツシエム塩浴、アミン塩浴、グルコン酸塩浴、グルコヘプトン酸塩浴などが知られている。

EDTA浴の場合、めつき液の析出反応に次の通り生ずる（L）はEDTAとのキレート形成を示す）：



こつして、例えばプリント回路基板のようめつき液に反応させためつき材の所望の部位に銅皮膜が形成される。

消耗する銅イオンを補給する為、本発明に従えば、第1図に示すように、めつき槽1からめつき液が、好ましくは一定量連続的に、抽出される。抽出されためつき液は好ましくは一旦貯液槽2に貯められた後ろ液槽3に移される。ろ液槽3には、エアー支持手段及び(或いは)機械的攪拌手段を具備することが出来る。更に、ろ液槽3には、液面調節の為の浮球スイッチが装備される。

2価銅イオン補給液として、本発明に従えば、酸化銅(CuO)がろ液槽3に添加される。こつして生成する2価銅イオン補給液は、補給槽4を経由してミキサー5に移行される。

ミキサー5には、めつき槽1からの別途の循環系が存在し、こゝに2価銅イオン補給液と消費量に

7

代ると Cu<sup>2+</sup>、HCHO 及び NaOR が存在するため、めつき液温度がめつき時温度と同等であると、銅イオン補給と同時にめつき皮膜析出反応がろ液槽内において生じやすい。めつき時温度は最速のめつき反応を生ぜしめる為が高基、例えば EDTA 浴では70℃前後に維持されている。めつき液の温度を下げる程、反応が起こりにくくなり、こうした不慮の析出を防止することが出来る。他方、温度を下げる程酸化銅の溶解度が減少する。EDTA 浴を代表とする化学めつき浴において、めつき液の温度を40~50℃に管理することにより銅の析出反応を防止しつつ充分なる酸化銅溶解速度が保証されることが判明した。

補給する銅イオンはフリーの銅化剤と等価とすることが最速条件であり、これを超えると補給した銅化剤は溶解せず、沈降するか或いは液槽により液中に物理的に浮遊した状態となる。この未溶解銅化剤は、槽、設備等の腐蝕等に悪影響を与え、ミキサーへの補給液とするには固-液分離の必要性を生ぜしめる。例え分取槽を設けたと

9

見合う pH 調節液及び2価銅イオンの還元剤が添加され、十分なる混合液、これら液がめつき槽に戻して循環される。EDTA は溶解段階で加えれば後は基板と一緒に持ち出される程度であり、ほとんど残らない。

補給される酸化銅は、銅粉末を空気中で加熱したり、水酸化銅、炭酸銅、硝酸銅等を加熱分解することにより、また銅酸銅を硫酸ナトリウム浴で溶解することにより工業的に製造されうる。

補給液は、安価であること、高純度であることそして易溶性であることが要求され、これら条件を満たす新たな酸化銅製造方法として、オートクレーブを用いてアンモニア水溶液又はアンモニア水溶液及び水酸化ナトリウムの水溶液と金属銅とを酸触反応させる方法が提唱されており、本発明目的にきわめて好適な酸化銅を入手することが出来る。

ろ液槽におけるめつき液温度はめつき時温度より十分低値とすることが好ましい。酸化銅を補給しようとするめつき液には、EDTA 浴の場合を例

8

しても、分取槽の目詰りを生ぜしめる。従つて、未溶解銅化剤をなるべく低下させる為補給する銅イオンの添加量はフリーの銅化剤と等価とされる。反面、補給銅イオン量が少ないと、めつき槽での本来のめつき反応に支障を生じるので、銅イオン添加量は銅化剤モル量の80%以上は必要である。即ち、銅イオンの補給効率と溶解性の観点から、フリーの銅化剤のモル量の80~100%に相当する銅イオンを酸化銅の形で補給することが好ましい。こつして添加された銅化剤は全てが、フリーの銅化剤とキレートをつくり、めつき反応析出の為の銅イオンとなり、しかも消耗した銅イオンの補給を保障する。

めつき槽外のろ液槽において酸化銅をその溶解に最速の条件の下でめつき液に溶解して2価銅イオン補給液とし、その後消費された成分を添加混合した上でめつき槽に戻すことが本発明の要旨な点である。

実施例1及び比較例1

第1図に示したフローには、EDTA 浴を用

10

いて一定量のめつき液を抽出し、溶解槽において  
 塩度  $3 \pm 1$  として酸化銅をフリーの銅化剤と等モ  
 ル補給した。その後、この補給液をミキサーに送  
 り、pH調整液及び2価銅イオン還元剤を加え、  
 めつき槽に戻した(本発明)。

他方、めつき槽からめつき液をミキサーに抽出  
 し、そこで硫酸銅、pH調整液及び2価銅イオン  
 の還元剤を一括に添加混合し、めつき液に戻した  
 (従来法)。

1回のサンプルめつき厚  $25 \sim 30 \mu m$  とした  
 場合、本発明は従来法に比較して槽壁への銅の異  
 常析出や液の分解もなく、約2倍のめつき液の寿  
 命延長が可能となった。

実施例1

めつき液の連続使用と生成めつき量との関係を  
 評価する為ピーカ試験を行った。ここではEDTA  
 浴を使用した。銅イオンを酸化銅で供給した場合、  
 どの位のめつき寿命があるかを判定するため、  
 めつき浴中の  $SO_4^{2-}$  濃度を一定(標準浴)に保  
 持し、反応則生成物たる  $HCOON$  塩度のみを増

11

発明の効果

本発明により、化学銅めつき液の寿命が従来の  
 約2倍となりそして槽壁への銅析出や液分解が有  
 効に防止され、無電解めつき工程の大幅なコスト  
 切下げと生産性の向上が実現され、プリント回路  
 板等エレクトロニクスデバイスのコストダウンに  
 寄与する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の好ましい具体例のフローチ  
 ート、第2図は実施例にかける引張強度と試験ター  
 ン数との関係を示すグラフ、そして第3図は同じ  
 く伸びと試験ターン数の関係を示すグラフである。

- 1: めつき槽      2: 抽出し液貯液槽
- 3: 溶解槽      4: 補給槽      5: ミキサー

代理人の氏名

倉内 義

向

風 向 弘



13

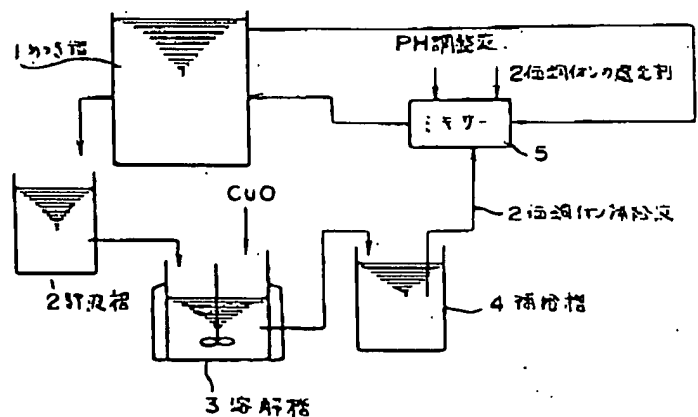
加させて、めつき試験を行った。 $HCOON$  濃度の  
 増加には、その硫酸銅を添加し、めつき浴の使  
 用回数に見立てた。結果を第2及び3図に示す。

第2及び3図には、生成皮膜の引張強度と伸び  
 の評価結果がそれぞれ示してある。試験ターンと  
 は、同一のめつき浴について、1回のめつき操作  
 (めつき厚  $25 \mu m$ ) を行なうと1ターンとして  
 めつき回数を数えたものである。めつきを印刷  
 回路板に行なう場合、特にそのスルーホールへの  
 皮膜の性状が重要である。基板の空形に追従しう  
 る伸びとそのような空形を抑制する引張強度の及  
 びが高いことが好ましいが、実際的には伸びの方  
 がめつき信頼性に大きく寄与する。従つて、ここ  
 では、引張強度が  $30 \text{ kg/cm}^2$  以上で伸びが所定水  
 量 ( $5 \sim 10 \mu$ ) に維持される限り、めつき液  
 の再使用が可能と判定することにした。

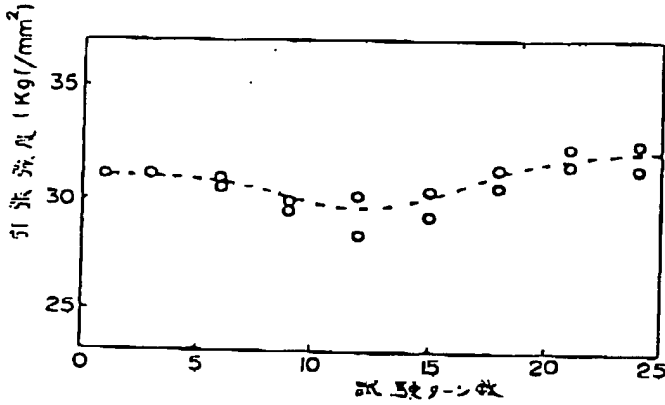
従来法ではせいぜい6ターンまでしか使用可能  
 でなかったが、本発明では12~14ターンまで  
 めつき液の寿命が延長しうることが第2及び3図  
 から確認しうる。

12

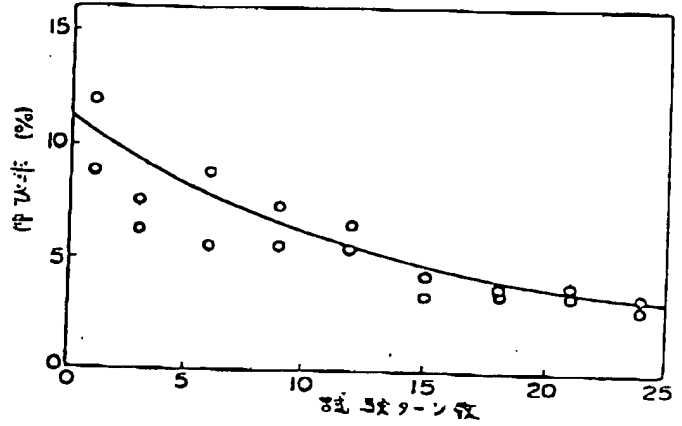
第1図



第2図



第3図



手続補正書

補正の対象

昭和42年9月8日

明細書の特許請求の範囲・発明の詳細な説明の欄

特許庁長官 小川 邦夫 殿

事件の表示 昭和41年 特願第226565号

発明の名称 化学銅めっき液への銅イオン補給方法

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 日本武英株式会社


代理人


〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436番

補正の内容

別紙の通り

氏名 (6781) 弁理士 倉内 孫 弘 

住所 同 上  
氏名 (8577) 弁理士 風間 弘 志 

62.9.8  
特許庁

補正命令通知の日付

補正による増加する発明の数

方式 ③  
様式

特開昭63-226365号明細書を以下の通り修正する。

1 特許請求の範囲を次の通り改める。

「2 特許請求の範囲

- 1) 化学銅めつき液への銅イオン補給方法であつて、めつき槽から前記めつき液の一部を抽出し、浴液槽において酸化銅(CuO)を該めつき液に溶解して2価銅イオン補給液を生成し、該2価銅イオン補給液をpH調整剤及び2価銅イオン還元剤を加えた後めつき槽に戻して循環することを特徴とする化学銅めつき液への銅イオン補給方法。
- 2) 浴液槽における溶解温度をめつき時の温度よりも低くする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 浴液槽における銅イオン添加量をフリーの錯化剤と等モル量とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。
- 4) 2価銅イオン補給液をミキサーに導入し、該ミキサーにてめつき槽から別途抽出されためつき液の一部並びにpH調整剤及び2価銅イオン還元剤と混合した後めつき槽に戻す特許請求の範囲第1項

は修正されている。酸化銅を補給しようとするめつき液には、EDTA浴の場合を例にとると $Cu^{2+}$ 、 $HCl$  及び $NaOH$  が存在するため、めつき液溶解槽中のめつき液温度がめつき時の温度と同等以上であると、銅イオン補給と同時にめつき皮膜析出反応が溶解槽内において生じやすく、銅異常析出や液の分解を生じせしめる危険がある。したがって溶解槽中のめつき液の温度を下げる程、めつき析出反応が起こりにくくなり、こうした不慮の銅析出を防止することが出来るので好ましいが、他方、浴の超圧等にもよるけれども温度を下げる程酸化銅の溶解度が減少するので、あまり低い温度とすることは好ましくない。このようなことからEDTA浴を代替とする化学銅めつき浴において、溶解槽中のめつき液の温度を40-50度で管理するのが望ましい。これにより銅の析出反応を防止しつつ充分なる酸化銅溶解速度を確保することができる。」

6 第10頁、4-10行に「反面、補給銅...好ましい。」とあるを次の記載に改める。

「1-3項のうちの一つか一項記載の方法。」

2 第3頁、7-12行を次の通り訂正する。

成分	濃度
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7-12g/l
EDTA(錯化剤)	25-35g/l
ホルマリン(37%) (還元剤)	2-10ml/l
NaOH(pH調整剤)	pH12-12.5(調整)とするのに必要な量
有機添加剤	少量

3 第5頁、12-13行に「めつき時温度より充分に低く、」とあるを「めつき時の温度より低くする」と改める。

4 第6頁、5行に「めつき時温度より」とあるを「めつき時の温度よりも」と改め、そして同7行「酸化」を「遊化」と訂正する。

5 第8頁、下から3行-第9頁13行に「浴液槽に...判明した。」とあるを次の記載に改める。

「浴液槽におけるめつき液温はめつき時の温度よりも低温とすることが好ましい。一般にめつき時の温度は高温、例えばEDTA浴では70度前後に

「反面、補給銅イオン量が少ないと、めつき槽での本来のめつき反応に支障を生じるので、通常銅イオン添加量はフリーの錯化剤モル量の50%以上は必要である。即ち、銅イオンの補給効率と溶解性の観点から、フリーの錯化剤のモル量の50(より好ましくは80)%に相当する銅イオンを酸化銅の形で補給することが好ましい。」

7 第11頁、末行「 $HCOONa$ 」とあるを「キ酸ナトリウム( $HCOONa$ )」と改める。

8 第12頁、12行「伸び」と「の」との間に「率」を挿入する。